

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 09 JUN 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 HCI027	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/002754	国際出願日 (日.月.年) 04.03.2004	優先日 (日.月.年) 28.03.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ G01N 21/27, G01N17/00		
出願人 (氏名又は名称) ステラケミファ株式会社		

- この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
 - ☒ 附属書類は全部で 5 ページである。
 - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
 - ☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
 - ☐ 電子媒体は全部で _____（電子媒体の種類、数を示す）。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。（実施細則第802号参照）

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.01.2005	国際予備審査報告を作成した日 24.05.2005		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 正光	2W	2910
	電話番号 03-3581-1101 内線 3292		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第 I 欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT 規則 12.3 及び 23.1(b) にいう国際調査
☐ PCT 規則 12.4 にいう国際公開
☐ PCT 規則 55.2 又は 55.3 にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第 6 条 (PCT 14 条) の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 _____ 4-6 _____ ページ、出願時に提出されたもの
第 _____ 1, 3 _____ ページ*, 28.01.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 2 _____ ページ*, 28.04.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 _____ 13 _____ 項、出願時に提出されたもの
第 _____ _____ 項*, PCT 19 条の規定に基づき補正されたもの
第 _____ 2-9, 12 _____ 項*, 28.01.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 1 _____ 項*, 28.04.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 _____ 1-5 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____ _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 _____ 10-11 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT 規則 70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第Ⅴ欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-9, 12-13	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-9, 12-13	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-9, 12-13	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

(1) 新規性及び進歩性について

文献 1 : H.Sato, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, Part 1, No.4A, April 2002, pp. 2028-2033

文献 2 : 戸澤 慎一郎 他, 東北大学金属材料研究所技術部技術研究報告, No. 19, 2001 年 3 月, pp. 29-32

文献 3 : JP 64-10450 B2 (日本電信電話株式会社) 1989.02.21

文献 4 : JP 2820367 B2 (エイチイー・ホールディングス・インコーポレーテッド・ディー・ビー・エー・ヒューズ・エレクトロニクス) 1998.08.28

請求の範囲 1-9, 12-13

請求の範囲 1-9, 12-13 に係る発明は、国際調査報告で引用された文献 1-2, およびこの国際予備審査報告で引用する文献 3-4 に対して新規性および進歩性を有する。

上記したいずれの文献にも、不純物及び色中心を分析して溶融条件を決定し、次いで結晶の育成を行うことは記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、最終単結晶にする前に高純度化の確認分析を行えるという有利な効果を発揮する。

(2) 産業上の利用可能性について

請求の範囲 1-9, 12-13 に係る発明は、明らかに産業上の利用可能性を有する。

明 細 書

フッ化物中の不純物及び色中心分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法

5 技術分野

本発明はフッ化物中の不純物及び色中心分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法に関する。

背景技術

- 10 半導体素子の高集積化に伴い、リソグラフィー用光源も短波長化され、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）が用いられる。そのリソグラフィー工程における露光装置であるステッパー用の光学材料には、短波長域で透過性の高いフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物単結晶が有用されている。フッ化物単結晶育成の前工程である熔融工程では、粉末原料を熔融してブロック状にすることにより、るつぼ内の占有体積を
- 15 低減し、大型単結晶育成に必要な原料仕込み量を確保できる。また同時に熔融工程では通常スカベンジャーと呼ばれるフッ素化材を投入し、原料中に残存や生成される水分や酸化物を除去することにより高純度化が図られる。

- 高純度化の確認分析として不純物分析を行い、スカベンジャー成分の残存状況、
- 20 酸素濃度等が実施されているが、特に肝心の酸素濃度によるスカベンジャー効力の確認、比較が困難であり、この条件の確認は単結晶にしてからの光学物性評価で実施されるため、非常に効率が悪い。

本発明は、極めて簡単にフッ化物中の不純物及び色中心を分析することが可能なフッ化物中の不純物及び色中心分析方法を提供することを目的とする。

- 25 スカベンジャーの添加による効果を最終単結晶にする前において評価することが可能となるフッ化物中の不純物及び色中心分析方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である熔融工程において、

熔融状態のフッ化物の一部を取り出した材料にX線を照射し、該X線の照射の前後における該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物及び色中心を分析して熔融条件を決定し、次いで結晶の育成を行うことを特徴とするフッ化物中の不純物及び色中心分析方法である。

- 5 前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種であることを特徴とする。

前記X線照射前にアニールを行うことを特徴とする。アニールを行うことにより捕獲されている電子等を元の準位に戻し、初期状態にする。これにより、不純物及び色中心による影響のみを判断することが可能となる。

- 10 前記アニールは300～500℃で行うことを特徴とする。

前記アニールは30分～2時間行うことを特徴とする。

前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする。

前記照射時間は5分以上であることを特徴とする。

前記X線は、加速電圧20kV以上、電流10mA以上であることを特徴とする。

- 15 加速電圧20kV以上として発生させたX線を用いることにより、より高精度に耐X線特性を調べる事ができる。

前記不純物は酸化物、水分などによって形成される色中心であることを特徴とする。

前記X線の照射を複数回行うことを特徴とする。

- 20 フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である熔融工程において、熔融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純物及び色中心を上記分析方法で分析し、分析結果に基きスカベンジャーの添加条件を決定することを特徴とする。

- 25 前記フッ化物はフッ化バリウム (BaF_2) であり、前記スカベンジャーはフッ化鉛 (PbF_2) であることを特徴とする。

(作用)

本発明は、単結晶育成工程の前工程である熔融工程で得られたフッ化物原料例えばフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等にX線を照射し、その前後の透過率を測定することにより、得られたダメージ耐性評価を基に最適なス

カベンジャー添加条件を決定することが可能であることを見出した。

フッ化物中に不純物が残存する場合に耐X線特性は劣化する。耐X線特性は、X線照射を行い、X線照射の前後における光透過率の変化を測定することにより判断することができる。

- 5 光透過率の変化は次式で定める $\mu(\lambda)$ により評価すればよい。

$$\mu(\lambda) = 1 / \ln(T_0(\lambda) / T_{irr}(\lambda))$$

μ : 光吸収係数

T_0 : X線照射前の光透過率

T_{irr} : X線照射後の光透過率

10

使用するX線（波長：0.05～0.25nm）としては、白色X線でもよいし特性X線でもよい。

耐X線特性を劣化させる不純物及び色中心の種類は、フッ化物材料によっても異なる。スカベンジャーの成分自体が不純物となることもある。

- 15 どのスカベンジャーが好適かを調べる場合、スカベンジャーを添加し、熔融後得られた試料をサンプリングし、サンプリングした試料にX線を照射し、照射前後の光透過率を測定すればどのスカベンジャーが好適かを知ることができる。

図面の簡単な説明

- 20 第1図は、フッ化カルシウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第2図は、スカベンジャー（フッ化鉛）添加時のフッ化バリウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

- 25 第3図は、スカベンジャー（フッ化亜鉛）添加時のフッ化バリウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第4図は、粉末原料の純度が異なるフッ化物（フッ化バリウム）にスカベンジャー（四フッ化炭素）を添加した場合におけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第5図は、各種スカベンジャーを添加した場合のフッ化物（フッ化バリウム）に

請 求 の 範 囲

1. (補正後) フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である熔融工程において、熔融状態のフッ化物の一部を取り出した材料にX線を照射し、該X線の照射の
5 前後における該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物及び色中心を分析して熔融条件を決定し、次いで結晶の育成を行うことを特徴とするフッ化物の中の不純物及び色中心分析方法。
2. ☐ 前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種であることを特徴とするフッ化物中の不純物及び色中心分
10 析方法。
3. ☐ 前記X線照射前にアニールを行うことを特徴とする請求項1又は2記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
4. ☐ 前記アニールは300～400℃で行うことを特徴とする請求項3記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
- 15 5. ☐ 前記アニールは30分～2時間行うことを特徴とする請求項3又は4記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
6. ☐ 前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
7. ☐ 前記照射時間は5分以上であることを特徴とする請求項1乃至6の
20 いずれか1項記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
8. ☐ 前記X線は、加速電圧20kV以上、電流10mA以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
9. ☐ 前記X線の照射を複数回行うことを特徴とする請求項1乃至8のい
25 ずれか1項記載のフッ化物中の不純物及び色中心分析方法。
10. ☐
11. (削除)
12. ☐ フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である熔融工程において、熔融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純

7/1

物及び色中心を請求項 1 乃至 9 又は 11 のいずれか 1 項記載の分析方法で分析し、
分析結果に基づきス